

536, 909

Rec'd PCT/PTO 27 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/048462 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 01/00, C08K 3/04, G03F 7/038, A61L 29/08, 31/10 東京都中央区築地五丁目6番10号JSR株式会社内Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014440 (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号五反田山崎ビル6階鈴木国際特許事務所Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 13 日 (13.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-345526 2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002) JP
特願 2003-33152 2003 年 2 月 12 日 (12.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保田 慶友 (YASUDA, Kyouyu) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号JSR株式会社内Tokyo (JP). 横山 泰明 (YOKOYAMA, Yasuaki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号JSR株式会社内Tokyo (JP). 別所 信夫 (BESSHO, Nobuo) [JP/JP]; 〒104-8410
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCURING RESIN COMPOSITION, MEDICAL DEVICE USING SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物、それを用いた医療用具およびその製造方法

(57) Abstract: A novel photocuring composition which is highly sensitive and can be cured by a light in a wide wavelength range including ultraviolet light and visible light is disclosed. This photocuring composition can be sufficiently cured through a little exposure and can be adequately formed into a fine pattern when used as a resist. The cured product of this photocuring composition is excellent in heat resistance and insulating properties. A negative photoresist composition using such a photocuring composition is also disclosed. A method for simply and highly accurately producing a polyimide thin film to be used in medical devices and a medical device comprising such a polyimide thin film are further disclosed. The photocuring composition is characterized by containing (A) a carbon cluster having a photosensitizing action and/or a derivative thereof, (B) a compound having a plurality of heterocycles in the molecule, and if necessary, (C) a non-photosensitive resin.

(57) 要約: 本発明は、紫外光あるいは可視光を含む広範な波長領域の光による硬化が可能であって、感度が高く、少ない露光で十分な硬化ができ、レジストとして用いた場合には微細なパターンを好適に形成でき、硬化物が耐熱性および絶縁性に優れた新規な光硬化性組成物およびそれを用いたネガ型フォトリソレジスト組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、医療用具に用いられるポリイミド薄膜を高精度に、容易に製造する方法およびそのポリイミド薄膜を具備した医療用具を提供することを目的とする。本発明の光硬化性組成物は、(A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび/またはその誘導体、(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、および、必要に応じて (C) 非感光性樹脂を含有することを特徴としている。

WO 2004/048462 A1

明 細 書

光硬化性樹脂組成物、それを用いた医療用具およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、炭素クラスターを増感剤として用いた、ネガ型（架橋型）フォトレジスト組成物として好適に使用できるとともに、医療用具などの各種部材への被覆を形成する材料としても使用できる、光硬化性樹脂組成物およびその用途に関する。また本発明は、医療用イメージファイバ、医療用カテーテル、医療用チューブ、バッグなどに用いられるポリイミド薄膜層を具備した医療用具およびその製造方法に関する。

背景技術

半導体素子などの製造では、基板上にレジスト組成物の薄膜を形成し、光、放射線などを照射した後、現像することによるパターン形成が一般的に行われている。

光、放射線などにより架橋を生じるネガ型のフォトレジストとしては、たとえば、スチルバゾール変性ポリビニルアルコールやベンゾフェノン等の光ラジカル発生剤と、多価アクリレートとの混合物が知られている。このレジストは、g線（436nm）やi線（366nm）等の光源を照射して硬化させることができる。

しかしながら、半導体素子などのサイズの微細化、パターンの高集積化に伴い、より微細なパターンを高精度に形成しうるレジストが望まれており、より高感度かつ高解像度の感光性組成物の出現が望まれている。

このような状況において、フラーレンを用いたレジストが提案されている。たとえば、特開平6-167812号公報には、フラーレンと、アジド化合物

などの感光剤を含有する組成物が、また、特開平6-19136号公報には、メタクリルアミド基などの感光基を付加したフラーレンをレジストとして用いることがそれぞれ記載されており、X線または電子線に対して効果が優れることが開示されている。また、特開平7-62105号公報には、主鎖にフラー

5 レンを有するフラーレンとオルガノシランとの共重合体が、主鎖にケイ素原子を有することにより感光性樹脂としての機能をもつことが開示されている。さらに、特開平10-282649号公報および特開平11-109613号公報には、樹脂と感光剤を有するレジストに、フラーレンを混入することで、短波長で好適に露光でき、レジスト膜のエッチング耐性、解像度などを向上させる

10 ることが開示されている。しかしながらこれらのレジストでは、電子線、放射線あるいは短波長光などを照射して露光する必要があるため、装置コスト、安全性の観点から、紫外線または可視光の照射により好適に露光しうるレジストが求められている。

一方、特開平7-134413号公報には、熱昇華によりウエハ上に堆積させたフラーレン自体の薄膜をレジストとして用いることが開示されており、3

15 65nmないし405nmの範囲に主波長を有するUV光を放射源として露光することが記載されている。しかしながらこの方法では、レジスト膜を塗布により形成することができないという問題があった。

また一方、特開平10-90893号公報には、紫外光または可視光照射下

20 で反応する、フラーレン含有レジストとしては、フラーレンが樹脂の架橋剤として作用し、フラーレン架橋を形成することにより硬化するレジストが提案されている。

また、特開2000-214585号公報および特開2000-338668号公報には、特定式で表されるポリアミック酸またはポリイミドと、フラー

レンとからなる感光性樹脂組成物が提案されており、特開 2001-323037 号公報には、多官能エポキシ樹脂と、特定のフェノールノボラックと、フラーレンとからなる光熱硬化性樹脂組成物が提案されている。

- 上記のようなフラーレンを含有するレジストでは、無置換フラーレンなど、
- 5 親水基を有さないフラーレンをレジスト成分として用いる場合には、フラーレンの溶解する特定の溶剤をレジスト溶剤として用いる必要があった。

このような状況において、紫外光または可視光照射下で反応し、ネガ型レジスト組成物として使用でき、高感度であって、しかも硬化物が耐熱性、絶縁性に優れるような、新規な光硬化性組成物の出現が望まれていた。

- 10 一方ポリイミド樹脂は、高耐熱、高強度、高生体適合性という特性から、医療用具の構成部材への応用展開が様々な方面で行われている。

- しかしながら、ポリイミド樹脂は、溶剤に溶けないために加工性に劣り、ポリイミド前駆体は溶剤可溶だが、ポリイミド樹脂とするには高温で焼成する工程が必要であり、また、蒸着重合によるポリイミド形成は汚染の心配はないが、
- 15 真空工程を要するなど、薄膜に加工するには使いにくい材料であり、医療用具へポリイミド樹脂の適応は困難であった。

また、ポリイミド樹脂は、電子材料用途において絶縁材料として広く認知され、薄膜で、パターニングが可能な感光性を有するポリイミドも多数提案されている。

- 20 これらの感光性ポリイミドとしては、ポジ型とネガ型が提案されているが、いずれの場合も光酸発生剤、光ラジカル発生剤、光カチオン発生剤などの感光剤、各種増感剤などの低分子化合物が用いられている。

医療用途に用いる際には、これらの低分子化合物が光で変性した生成物、未反応の残留物の溶出による毒性が懸念されるため、従来医療用には用いられな

かった。

- ところが、最近、感光剤として微量のフラーレンを用いた新たな方式のネガ型感光性ポリイミドが提案されている（特許２８７８６５４号公報）。このネガ型感光性ポリイミドは、光を受けたフラーレンが酸素を励起し、励起酸素がフラン環の重縮合を引き起こし架橋するという全く新しいメカニズムからなるもので、次のことが低毒性に寄与すると考えられる。すなわち、感光剤の役目を担うフラーレンは化学的に変化せず、硬化樹脂中に留まる。また、励起酸素は寿命も短いことからフラン環の重縮合に消費されないものは失活する。したがって、この感光性ポリイミド樹脂が光硬化した樹脂からは、有毒成分が溶出する可能性はきわめて低く、医療用具への使用が期待される。

- 本発明は、紫外光あるいは可視光を含む広範な波長領域の光による硬化が可能であって、感度が高く、少ない露光で十分な硬化ができ、レジストとして用いた場合には微細なパターンを好適に形成でき、硬化物が耐熱性および絶縁性に優れる新規な光硬化性組成物およびそれを用いたネガ型フォトリソ組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、医療用具に用いられるポリイミド薄膜を高精度に、容易に製造する方法およびそのポリイミド薄膜を具備した医療用具を提供することを目的とする。

発明の開示

- 20 本発明の光硬化性組成物は、
- (A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、
 - (B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、
- および、必要に応じて
- (C) 非感光性樹脂

を含有することを特徴としている。なお、「非感光性樹脂」とは、酸化重縮合反応を起こさない樹脂を指し、ヘテロ環を分子内に含まない高分子化合物などである。

本発明の光硬化性組成物においては、分子内にシロキサン結合を有する化合物
5 物含有することが好ましく、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体
(A)、分子内にヘテロ環を有する化合物(B)および非感光性樹脂(C)の少なくとも1つが、分子内にシロキサン結合を有する化合物含有することがより好ましい。このような本発明の光硬化性組成物では、分子内にシロキサン結合を有する化合物が、溶媒を除く光硬化性組成物中に1～30重量%含まれる
10 ことが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる1種以上含有することが好ましい。

15 本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、フラーレンおよびフラーレン誘導体から選ばれる1種以上含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、化学修飾されたフラーレン含有することが好ましい。

20 本発明の光硬化性組成物では、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)が、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体(A)100重量部中において、フラーレンおよびフラーレン誘導体

の合計が、50～100重量部であることが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、側鎖にヘテロ環を有するポリマーを含有することが好ましい。このような本発明の光硬化性組成物では、側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、

5 アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーおよびポリイミド系ポリマーよりなる群から選ばれるポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られるポリマーであることが好ましく、また、側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、ポリイミド系ポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られ、少なくとも1つの末端にヘテロ環を有するポリマーであることも好ましい。

- 10 本発明の光硬化性組成物においては、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、分子量が200～100,000の化合物を含有することが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する化合物であることが好ましい。

15

本発明の光硬化性組成物においては、分子内にヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂であることが好ましい。

本発明の光硬化性組成物においては、非感光性樹脂（C）が、ポリイミド樹脂を含有することが好ましい。

- 20 本発明のネガ型フォトリソグレイ組成物は、上記本発明の光硬化性樹脂組成物からなることを特徴としている。

本発明の医療用具の製造方法は、前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）、分子内にヘテロ環を有する化合物（B）および非感光性樹脂（C）の少なくとも1つが、ポリイミド樹脂を含有する本発明の光硬化性組成物、ま

たは、前記分子内にヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂である本発明の光硬化性組成物を、基材に塗布し、しかる後、光照射して、厚さ1～1000 μ mの被覆層を形成することを特徴としている。

本発明の医療用具は、本発明の医療用具の製造方法により得られることを特徴とする。

発明の詳細な説明

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の光硬化性組成物は、（A）光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体と、（B）分子内にヘテロ環を有する化合物と、必要に応じて（C）非感光性樹脂とを含有する。なお、「非感光性樹脂」とは、酸化重縮合反応を起こさない樹脂を指し、ヘテロ環を分子内に含まない高分子化合物などである。

（A）炭素クラスターおよび／またはその誘導体

本発明で用いることのできる炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）は、光増感作用を有する。ここで、光増感作用とは、光照射下で酸素分子にエネルギーを与え、一重項酸素（ $^1\text{O}_2$ ）を発生する作用を意味する。

このような炭素クラスターおよび／またはその誘導体としては、フラーレン、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、炭素数が60より少ない炭素クラスター、およびこれらの炭素クラスターを化学的に修飾した誘導体のうち、光増感作用を有するものをいずれも用いることができる。

上記フラーレンとしては、例えば、 C_{36} 、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{96} および一分子中の炭素数が96を超えかつ最大凝集塊径が30nm以下の高次フラーレンなどを挙げることができ、これらのうち C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} などが好ましく用いられる。

これらフラーレンは、公知の方法によって合成することができる。

例えば、C₃₆の製造方法は New Daiamond. vol.16, No.2, 2000, p.30-31
に開示されている。C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀およびC₉₆にの製
造方法としては、J. Phy. Chem., 94, 8634 (1990) にアーク放電法による製造
5 方法が、また Z. Phys. D, 40, 414 (1997) にオープン・レーザー法による製造
方法がそれぞれ開示されている。また、一分子中の炭素数が96を超えかつ最
大凝集塊径が30nm以下の高次フラーレンは上記アーク放電法の副成物とし
て得ることができる。

これらフラーレンの市販品は、C₆₀およびC₇₀としてフロンティアカーボン
10 (株) 製、MATERIALS TECHNOLOGIES RESEARCH MTR LIMITED
社製などが挙げられ、C₇₆、C₇₈、C₈₄として MATERIALS TECHNOLOGIES
RESEARCH MTR LIMITED 社製などが挙げられる。

上記フラーレン類は、炭素数の異なるフラーレンの混合物でも本発明の目的
を達成することができる。その市販品としては、フロンティアカーボン (株)
15 製、本庄ケミカル社製または MATERIALS TECHNOLOGIES RESEARCH MTR LIMITED
社製のC₆₀/C₇₀の混合物が挙げられる。

また、上記フラーレンとしては、その表面に炭素数1～6のアルキル基、炭
素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、カルボキシ基、
ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基などの官能基を有するものであっても
20 よい。上記アミノ基は式-NR¹₂で表され、ここで、R¹としてはそれぞれ独
立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、
炭素数2～6のアルキニル基または分子量30～50,000のポリエーテル
鎖であることができる。上記アミノ基において置換基R¹がポリエーテル鎖で
あるときには、その末端は水酸基または炭素数1～6のアルコキシ基である

ことができる。

上記フラーレン誘導体は、例えば Science, 252, 548(1991) および J. Am. Chem. Soc., 114, 1103(1992) に開示されているエポキシ化反応、 Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30, 1309(1991)に開示されている 1 級または 2 級ア
5 ミンの付加反応、 J. Am. Chem. Soc., 114, 7301(1992) に開示されている Diels-Alder 反応、あるいは J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1791(1992)に開示されているポリ水酸化反応などにより合成することができる。

本発明では、炭素クラスターの誘導体としては、化学修飾された炭素クラスターで、光増感作用を有するものをいずれも用いることができるが、化学修飾
10 されたフラーレン（フラーレン誘導体）が好ましく用いられる。

本発明では、炭素クラスターの誘導体として、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を用いてもよい。ヘテロ環を含有する炭素クラスターの誘導体としては、炭素クラスターにヘテロ環を有する基が結合した炭素クラスター誘導体が挙げられ、好ましくは、フラーレンにヘテロ環を有する基が結合した炭素
15 クラスター誘導体が挙げられる。ここで、ヘテロ環を有する基としては、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する基が好ましい。

ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体は、炭素クラスターとフラン環などのヘテロ環を有する化合物との Diels-Alder 反応によって得ることができる。具体的には、フラーレンなどの炭素クラスターと、フルフリルアルコール、塩
20 化フロイル、カルボキシフルラン、フルフリルアミンなどのヘテロ環を有する化合物とを、両者が溶解する溶剤中で攪拌することで反応を進行させることができる。この場合、炭素クラスターとヘテロ環のモル比が、炭素クラスター／ヘテロ環<1 を充たす量で炭素クラスターとヘテロ環を有する化合物とを用い、30～100℃の温度条件で反応を行うのが好ましい。

- ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体は、単独で用いてもよく、その他の炭素クラスターおよび／または炭素クラスター誘導体と組み合わせて用いてもよい。本発明において、炭素クラスターの誘導体として、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を用いた場合には、その他の炭素クラスターおよび／
- 5 または炭素クラスターの誘導体、および、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物との相溶性、溶剤への溶解・分散性に優れるため好ましい。

ヘテロ環を有する炭素クラスター誘導体が、ヘテロ環を複数有し、光照射により架橋あるいは重縮合できる化合物である場合には、特に感度が良好で形成パターンの耐久性に優れる光硬化性組成物とすることができる。

- 10 また、本発明では、炭素クラスターの誘導体として、炭素クラスターにシロキサン結合を有する基が結合した炭素クラスターの誘導体を用いてもよい。

- 本発明では、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンおよび／またはその誘導体を含有するのが好ましく、フラーレンC₆₀および／またはフラーレンC₇₀あるいはそれらの誘導体を含有するのがより好ましく、
- 15 フラーレンC₆₀および／またはフラーレンC₇₀を含有するのがさらに好ましい。

- また本発明では、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンC₆₀とフラーレンC₇₀の合計が50～90重量%であるフラーレンを含有することも好ましく、フラーレンC₆₀とフラーレンC₇₀の合計が50～90重量%である粗製フラーレンを用いることができる。このような粗製フラーレ
- 20 ンを含む炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を用いる場合には、十分な光増感作用を示し、かつ、高純度な精製フラーレンなどを用いる場合と比較して低コストで、本発明の光硬化性組成物を得ることができる。

本発明で用いる炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンC₆₀および／またはフラーレンC₇₀を含有する場合には、炭素クラスター

および／またはその誘導体（A）全量中における、フラーレンC₆₀とフラーレンC₇₀との合計量が50重量%以上であるのが好ましく、50～90重量%であるのがより好ましい。また、本発明で用いる炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）成分100重量部中において、フラーレンおよびフラーレン

5 誘導体の合計は、50～100重量部であることが好ましい。

これらの炭素クラスターおよび／またはその誘導体は、本発明の光硬化性組成物中にほぼ均一に存在するのが好ましく、可溶とする有機溶剤中に溶解して用いてもよいが、溶解せずに組成物中に分散して用いてもよい。

炭素クラスターおよび／またはその誘導体を分散して用いる場合には、その

10 分散方法としては、たとえば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミンなどのアミノ基含有ポリマーを有機酸で部分的に中和させた分散剤助剤および有機溶剤と、炭素クラスターおよび／またはその誘導体とを容器に入れ、超音波分散、ビーズミル分散など機械的に混合させることにより行うことができる。具体的

15 には、炭素クラスターおよび／またはその誘導体に対して、Avicia 製 Solsperse シリーズ（Solsperse24000 など）や味の素製 PB シリーズ、味の素製有機チタネートカップリング剤；パイレーンアクトシリーズ、共栄社化学製フローレン G 8 2 0 、 Bernd Schwegmann 製 SchwegoWett8037 、 SchwegoFlour8035,8036、楠本化成製ディスパロン DA325、DA375 などの分散助剤を1～10%、有機溶剤を20～80%の割合で混合し、超音波ホモジ

20 ナイザーで10～60分処理する方法や、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、分散助剤および有機溶剤の混合液100重量部に、0.1～1mmのチタニアビーズを100～1000重量部加え、ビーズミル分散機にて処理する方法などが挙げられる。

このような炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）の、光硬化性組

成物中における配合量は、溶媒を除いた組成物 100 重量部中に、好ましくは 0.01～5 重量部、さらに好ましくは 0.05～2 重量部である。この配合量が 0.01 重量部未満では、光硬化性に乏しくなり、硬化膜が得られない場合があり、一方、5 重量部を超えると、炭素クラスターが溶剤に十分に溶解あるいは分散せず、塗膜形成時に析出する問題が生じる場合がある。

(B) ヘテロ環を有する化合物

本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) に光を照射した際の光増感作用により、ヘテロ環が反応部位となって、架橋あるいは重縮合することのできる化合物であって、ヘテロ環を分子内に 2 個以上有する。ヘテロ環としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環が挙げられるが、本発明で用いる化合物 (B) としては、分子内に複数のフラン環またはチオフェン環を有する化合物が好ましく、フラン環を有する化合物がより好ましい。

本発明で用いる、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) は、低分子化合物であってもよく、また、高分子化合物であってもよく、これらを混合して用いてもよい。低分子化合物としては、分子量 1000 以下の化合物が、高分子化合物としては平均分子量 2000 以上の化合物が、それぞれ好ましく用いられる。

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) として、分子量 1000 以下の低分子化合物のみを用いる場合には、溶媒を除く光硬化性組成物 100 重量部中における化合物 (B) の割合が、50 重量部以下であると、光硬化性組成物を塗膜形成に適した粘度とするのが容易であるため好ましく、より好ましくは 10～50 重量部、特に好ましくは 20～40 重量部である。50 重量部を超えると塗膜形成時に塗布ムラが生じたり、露光後の現像が不均一になり所望

の形状が得にくくなったりする場合がある。

分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）として、平均分子量が2000以上の化合物を用いる場合、化合物（B）としては、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリイミド系ポリマーなどのポリマーの側鎖に、ヘテロ環を導入した化合物、あるいは、ヘテロ環を含むモノマーを共重合させて得られたポリマーが挙げられる。このような化合物（B）は、ポリマーの主鎖末端にヘテロ環を有する化合物であることも好ましい。また、このような化合物（B）は、上記のうち、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含有することが好ましく、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂としては、ポリイミド樹脂側鎖に少なくとも2個のヘテロ環ユニットが導入されたものが望ましい。

ヘテロ環を有する化合物（B）は、溶剤に可溶であるか、または高分散性であるのが望ましい。ヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含む場合、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂は、溶剤に可溶であるのが好ましく、さらには光硬化性を増す観点から透明性にすぐれた可溶性ポリイミド樹脂であるのが好ましい。

本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、分子の長軸方向の少なくとも一つの末端に、ヘテロ環を有していることが好ましい。

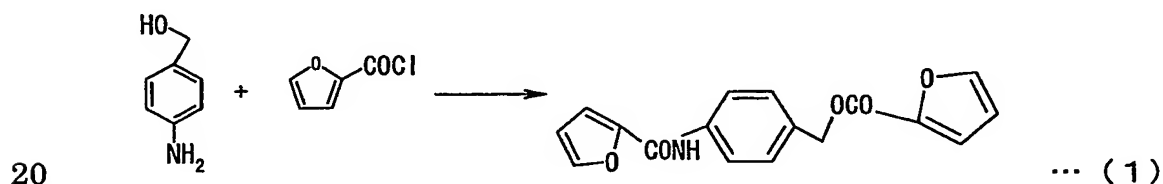
また、本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、分子内にシロキサン結合を有することも光硬化性を高めるために好ましい。分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が高分子化合物である場合、主鎖中にシロキサン結合が導入されていてもよく、側鎖にシロキサン結合を有する基を有していてもよい。

シロキサン結合を含有する、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）は、たとえば、シロキサン結合を含有するポリマーの側鎖に、ヘテロ環を導入

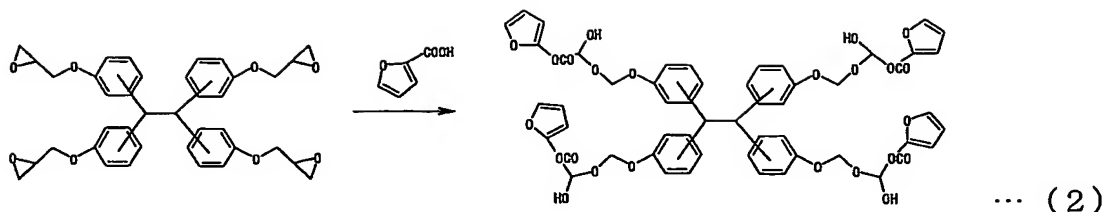
して得るか、ヘテロ環を有するポリマーにシロキサンマクロマーを反応させて得ることができる。シロキサン結合を含有するポリマーとしては、たとえば、ポリイミドの Si 変性物として X-22-8917(信越化学社製)、コンポセラン H901(荒川化学工業社製)、アクリル樹脂の Si 変性物として X-22-8084(信越化学社製)、ウレタン樹脂の Si 変性物として X-22-2760(信越化学社製)、コンポセラン U301(荒川化学工業社製) エポキシ樹脂の Si 変性物としてコンポセラン E102(荒川化学工業社製)などの市販樹脂が挙げられるほか、F₃-009-01(日本ユニカー社製)などのシロキサンマクロマー、A-174(日本ユニカー社製)などのシロキサン含有モノマーをアクリル樹脂合成時に共重合させて製造することができる。

以下、ヘテロ環としてフラン環を有する化合物について、本発明で用いる分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) を具体的に説明するが、ヘテロ環としてチオフェン環を有する化合物についてもこれと同様である。

分子内に複数のフラン環を有する低分子化合物としては、好ましくは分子量 1000 以下、より好ましくは分子量 200～1000 の化合物が望ましく、たとえば、フロイン、フリル、フルフリン、フルフリルスルフィドなどの化合物のほか、たとえば、p-アミノベンジルアルコールと 2-塩化フロイルから合成される、下記式 (1) で表される化合物、



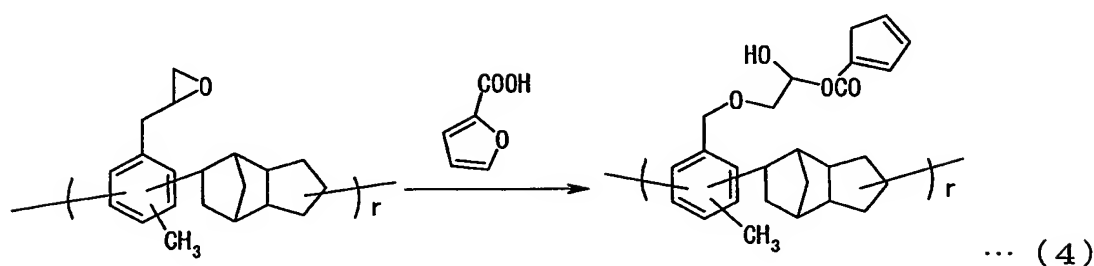
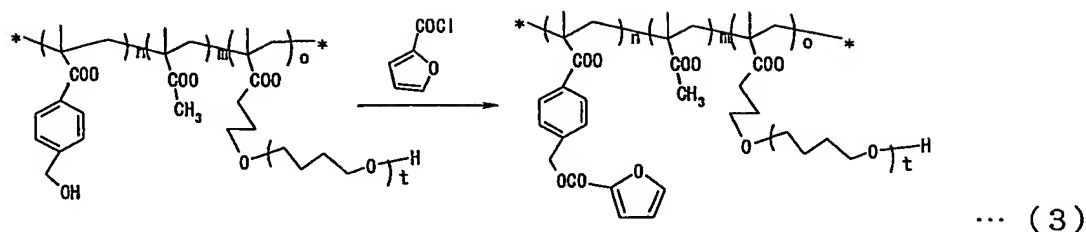
多官能エポキシ化合物に 2-カルボキシルフランを付加反応させた、下記式 (2) で表される化合物、



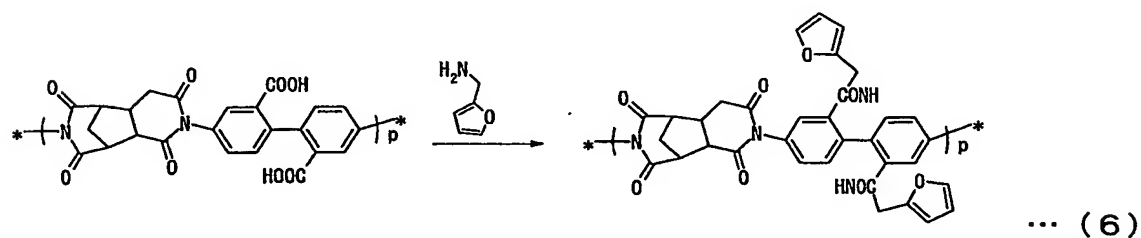
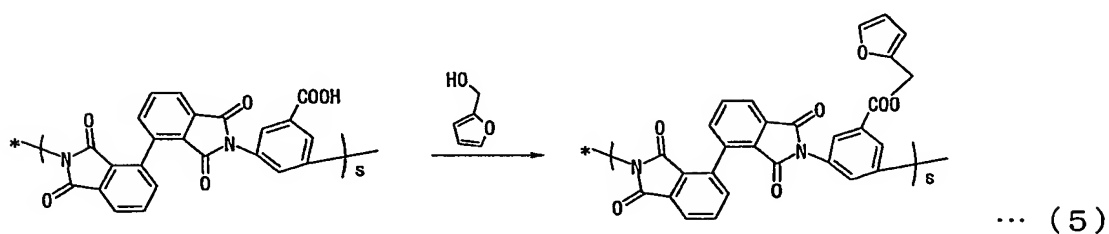
および、テトラカルボン酸無水物に、フルフリルアミンを反応させた化合物などが挙げられる。

- 5 分子内に複数のフラン環を有する高分子化合物としては、平均分子量が1000以上、好ましくは2000以上、より好ましくは2000～100,000の化合物が望ましく、たとえば、フルフラール、フルフリルアルコール及び／又はフェノール樹脂との縮合物であるフラン樹脂、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーあるいはポリイミド系ポリマーに、フラン環を導入した化合物、あるいは、フラン環を有するモノマーを共重合させて得られたポリマー（たとえば、フルフラール、フルフリルアルコール及び／又はフェノール樹脂との縮合物であるフラン樹脂）などが挙げられる。
- 10

- 具体的には、たとえば、アクリル系ポリマーと塩化フロイルなどのフラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式（3）で表されるような高分子化合物；エポキシ系ポリマーとカルボキシルフランなどのフラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式（4）で表されるような高分子化合物；ポリイミド系ポリマーとフルフリルアルコールやフルフリルアミンなどの、フラン環を有する化合物とを反応させて得られる、下記式（5）、（6）で表されるような高分子化合物などが挙げられる。
- 15



5



なお、式中、 $m \sim s$ はそれぞれ正の整数を表し、 t は $1 \sim 10$ の整数を表す。

ここで、たとえば上記式 (3) で表されるようなアクリル系ポリマーから誘導される高分子化合物を製造する際に用いることのできるアクリル系ポリマーは、フラン環を導入する部位となる官能基を有する (メタ) アクリルモノマーと、必要に応じて併用可能なモノマーとを (共) 重合して得られる。

(メタ) アクリルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸、ヘキサヒドロフタル酸モノ 2-メタクリロイルオキシエチル、コハク酸モノ 2-メタクリロイルオキシエチル等のカルボキシル基含有モノマー類；

5 (メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル等の水酸基含有モノマー類；

メタクリロイルオキシベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基含有モノマー類等のモノマー類が挙げられ、これらから選ばれる少なくとも一種を用い

10 ることができる。

上記 (メタ) アクリルモノマーと併用可能なモノマーとしては、2-ベンジル-2-プロピルアクリレート、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、グリシジル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート等の (メ

15 (メタ) アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル系モノマー類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類等、(メタ) アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリブチレングリコール、(メタ) アクリル酸プロピレングリコールポリブチレングリコール、(メタ) アクリル酸

20 エチレングリコールポリプロピレングリコールなど側鎖にプロピレングリコール鎖、ブチレングリコール鎖、エチレングリコール鎖を含む (メタ) アクリル酸エステル等、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)などが挙げられ、これらから選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

アクリル系ポリマーは、上記モノマー類の共重合反応によって合成すること

ができ、共重合反応はラジカル重合するが適当で、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などによって行うことができる。中でも、溶液重合法が好ましく、その際に用いられる溶媒としては、モノマーと反応しないもので、生成するアクリル系ポリマーが溶解する溶媒であれば特に制限されないが、メ
5 タノール、エタノール、*n*-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピ
10 ン酸エチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

また、たとえば上記式(4)で表されるようなエポキシ系ポリマーから誘導される高分子化合物を製造する際に用いることのできるエポキシ系ポリマーとしては、フラン環を導入する部位となるエポキシ基を複数有する高分子化合物をいずれも用いることができ、具体的には、たとえば、上記例示のポリマーの
15 ほか、油化シェルエポキシ社製エピコート154、エピコート157S65、エピコート1032、三井化学社製VG3101などのノボラック系樹脂をベースとした固形エポキシ化合物、ダイセル化学社製エポリッドGT401などの脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

さらに、本発明では、分子内にヘテロ環を有する化合物(B)が、たとえば
20 上記式(5)、(6)で表されるような、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂であることも好ましい。化合物(B)がヘテロ環含有ポリイミド樹脂である本発明の光硬化性組成物は、フォトレジスト組成物として好適に使用できるとともに、医療用具の製造にも好適に使用できる。

上記式(5)、(6)で表されるような、ポリイミド系ポリマーから誘導され

る高分子化合物を製造する際に用いることのできるポリイミド系ポリマーは、酸無水物と、ジアミンとから合成される溶剤可溶性のポリイミド系ポリマーである。ポリイミド系ポリマーを製造する際の、酸無水物とジアミンとの使用割合は、ジアミンのアミノ基 1 当量に対して、酸無水物の酸無水物基が 0.2 ~ 5 2 当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは 0.3 ~ 1.2 当量となる割合であるのが望ましい。

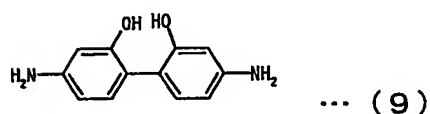
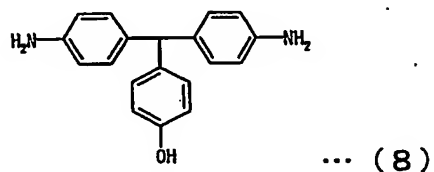
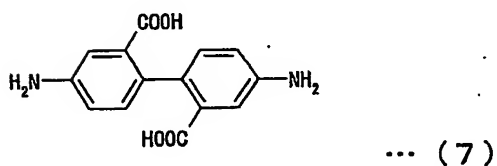
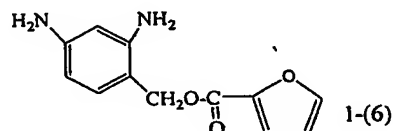
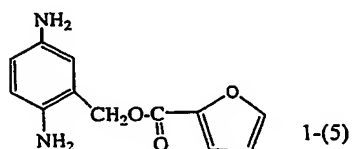
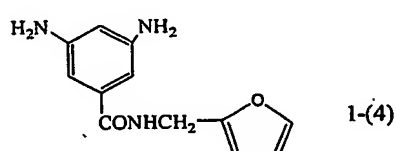
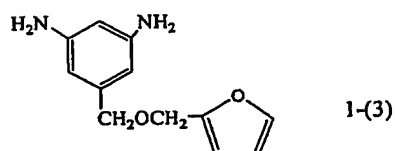
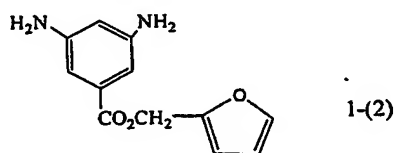
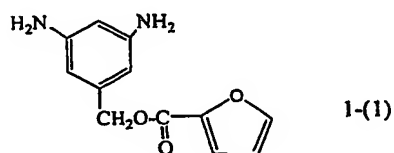
溶剤可溶性のポリイミド系ポリマーは、酸無水物とジアミンを非プロトン系極性溶媒中、通常 -20℃ ~ 150℃、好ましくは 0 ~ 100℃ の温度条件下で重縮合反応させてポリアミック酸とした後、ピリジン、無水酢酸にて化学イミド化することにより得ることができる。

また、酸無水物とジアミンの比率を 1 より大きくすることでポリマー末端を酸無水物構造にすることができ、ここにフルフリルアミンを反応させることでポリイミド末端にフラン環を導入することも可能である。

酸無水物としては、たとえば、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テ
15 トラヒドロ-2,5-ジオキサ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン
-1,3-ジオン、シス-3,7-ジブチルシクロオクター-1,5-ジエン-1,2,
5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキ
シノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒ
ドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキサ-3-フラニル)-
20 ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3,2,
1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-
2',5'-ジオン)、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]
ドデカン-3,5,9,11-テトラオン、ブタンテトラカルボン酸二無水物
などの化合物を挙げることができる。

ジアミンとしては、フラン環を分子内に含有するジアミン化合物（たとえば特開 2001-302598 号公報に記載の下記化合物 1-(1)~1-(6) など）や、フラン環を導入する部位（官能基）を有するジアミンを用いるのがよく、たとえば、3, 5-ジアミノ安息香酸、下記式 (7)、(8)、(9) に示すジアミン

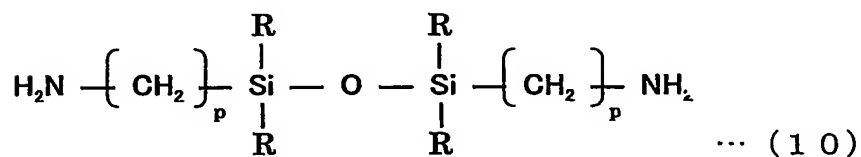
5 化合物などが挙げられる。



15 また、フラン環を導入する部位（官能基）を有するジアミンとともに、その

他のジアミンを併用することができる。併用可能なその他のジアミンとしては、
 p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジ
 アミノジフェニルスルフィド、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミ
 ノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]
 5 プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス
 [4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス
 (4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン及び1,
 1-メタキシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジ
 アミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,
 10 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}
 -ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルア
 ミン)などの脂肪族ジアミン、下記式(10)で表されるジアミノオルガノシ
 ロキサンなどが挙げられる。

15



20

(式(10)中、Rは、それぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を示し、
 pは1～3の整数であり、qは1～20の整数である。)

本発明の光硬化性組成物では、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物(B)
 を、光増感作用を有する炭素クラスターおよび/またはその誘導體(A)に対
 25 して、ヘテロ環の含有の割合が1～100,000倍モル量、好ましくは50
 ～20,000倍モル量の範囲で用いるのが望ましい。

また、本発明の光硬化性組成物では、分子内に複数のヘテロ環を有する化合

物（B）を、溶媒を除く光硬化性組成物 100 重量部中に、5 重量部以上、好ましくは 10 重量部以上、より好ましくは 15 重量部以上含有するのが望ましい。5 重量部未満では、塗膜の光硬化が不十分となり、所望の形状をパターンニングすることが困難となる場合がある。化合物（B）の含有量は、光硬化物の架橋密度に影響し、含有量が多くなるほど架橋密度が高くなり、高強度、低弾性（硬くて脆い）の硬化物が得られる。化合物（B）の含有量を適宜調節することで硬化膜の物性値を制御することが出来る。

（C）非感光性樹脂

本発明の光硬化性組成物は、所望の粘度の組成物とする目的、あるいは、塗膜の膜物性を調整する目的で、必要に応じて非感光性樹脂、すなわち、酸化重縮合反応を起こさない樹脂を含有することができる。本発明で用いることのできる非感光性樹脂としては、たとえば、上述したヘテロ環を有する高分子化合物を製造する際に用いられる、アクリル系ポリマー、固形エポキシ樹脂などのエポキシ系ポリマー、可溶性ポリイミドなどのポリイミド系ポリマー、シロキサン結合を含有するポリマー；その他、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、シリコーンゴム粒子、SBR、NBR 架橋ゴム粒子などが挙げられる。これらのうち、芳香環を核水添することで可視光領域の透明性を改善した樹脂や、構成成分に脂肪族化合物を用いた樹脂が好ましく用いられる。

本発明で用いる非感光性樹脂（C）は、耐熱樹脂であることが好ましく、分子内にシロキサン結合を有していることも好ましい。非感光性樹脂（C）が分子内にシロキサン結合を有している場合には、シロキサン結合を主鎖中に有していてもよく、また、シロキサン結合を有する基を側鎖に有していてもよい。

これら非感光性樹脂（C）の使用量は、ヘテロ環含有化合物 100 重量部に対して 0～1000 重量部であるのが望ましい。

また、本発明の光硬化性組成物では、特に分子内にヘテロ環を有する化合物 (B) が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂ではない場合に、非感光性樹脂 (C) としてポリイミド樹脂を含有することも好ましい。非感光性樹脂 (C) として好適なポリイミド樹脂としては、溶剤に可溶な可溶性ポリイミドが好ましく、

5 さらには光硬化性を増す観点から透明性に優れた可溶性ポリイミド樹脂が好ましい。このようなポリイミド樹脂は、医療用具に用いた場合などの生体適合性の観点から、溶剤を除いた本発明の光硬化性組成物 100 重量部中に 50 重量部以上、好ましくは 60 重量部以上、より好ましくは 80 重量部以上の量で用いることができる。(C) 成分としてポリイミドを含む本発明の光硬化性組成物

10 を用いて医療用具を製造する場合、該ポリイミドが 50 重量%未満では、生体適合性が不十分であったり、被覆層の膜強度が不足して耐久性に劣ったりする場合がある。

(C) 成分として好ましく用いられる溶剤可溶性のポリイミド樹脂は、酸無水物とジアミンとから合成することができる。ポリイミド樹脂を製造する際の、

15 酸無水物とジアミンとの使用割合は、ジアミンのアミノ基 1 当量に対して、酸無水物の酸無水物基が 0.2～2 当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは 0.3～1.2 当量となる割合であるのが望ましい。

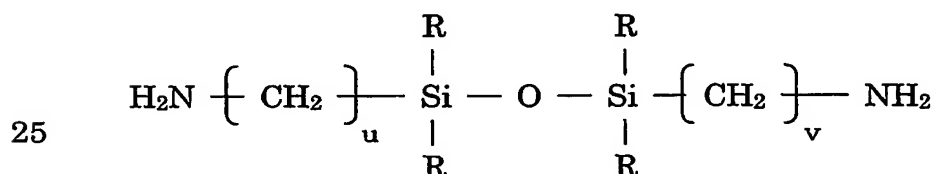
溶剤可溶性のポリイミド樹脂は、酸無水物とジアミンを非プロトン系極性溶媒中、通常、 -20°C ～ 150°C 、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で重

20 縮合反応させてポリアミック酸とした後、ピリジン、無水酢酸にて化学イミド化することにより得ることができる。

酸無水物としては、例えば、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、シス-3,7-ジブチルシクロオクター-1,5-ジエン-1,2,

5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,5,6-トリカルボニル-2-カルボキシノルボルナン-2:3,5:6-ジ無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3-オキサビシクロ[3,2,1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2',5'-ジオン)、4,10-ジオキサトリシクロ[6.3.1.0^{2,7}]ドデカン-3,5,9,11-テトラオンなどの化合物を挙げることができ、透明性、溶解性に優れた可溶性ポリイミドが得られる。

ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミンおよび1,1-メタキシリレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族ジアミン、下記式で表されるジアミノオルガノシロキサンなどが挙げられる。



(式中、Rは、それぞれ独立に炭素数1～12の炭化水素基を示し、uは1～3の整数であり、vは1～20の整数である。)

シロキサン結合を有する化合物

本発明の光硬化性組成物は、分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有
5 することが好ましい。分子内にシロキサン結合を有する化合物は、酸素の塗膜
への溶解、励起酸素の塗膜中での拡散を高めるために有効であり、光硬化性組
成物中あるいはそれから形成された塗膜中に均一に相溶あるいは分散している
のが望ましい。

分子内にシロキサン結合を有する化合物は、上述した炭素クラスターおよび
10 /またはその誘導体(A)、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物(B)、非
感光性樹脂(C)のいずれかの成分に含有されることが望ましいが、成分(A)、
(B)、(C)とは独立して含有されていてもよい。分子内にシロキサン結合を
有する化合物が、上記(A)、(B)、(C)の少なくとも一つに含有される場合
には、シロキサン結合が、本発明の光硬化性組成物中に均一に相溶あるいは分
15 散しやすいため好ましい。

溶剤

本発明の光硬化性組成物は、各組成成分の選定に応じて、適宜選択して有機
溶剤を含有することができる。本発明で用いる溶剤は、光硬化性組成物の各組
成成分を溶解するものが好ましいが、均一に分散するものであってもよい。溶
20 剤としては、たとえば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-
ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プ
ロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエ
ーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン
酸エチル、乳酸エチル、ベンズアルデヒド、フルフリルアルコール、フルフラ

ール、ベンゾニトリル、 γ -ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

これらのうち、塗膜の均一性、安全性から、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール
5 モノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、シクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、ベンズアルデヒド、フルフリルアルコール、フルフラール、 γ -ブチロラクトンが好ましく用いられる。

溶剤は、本発明の光硬化性組成物が、所望の粘度あるいは濃度となる量で用いることができ、たとえば、光硬化性組成物の固形分濃度を、通常5～60重
10 量%、好ましくは10～50重量%程度とすることができる。

光重合開始剤

本発明の光硬化性組成物は、感光特性の調整のため、光増感作用を有する炭素クラスターおよび/またはその誘導体(A)以外に、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤などを少量含有していてもよい。

15 光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾ
20 フェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチル

アミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類；アントラキノ-1, 4-ナフトキノ-1, 4-ナフトキノ等のキノ-1, 4-ナフトキノ等のキノ類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン化合物；ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過
5 酸化物；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド類等が挙げられる。また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CG1369、CG24-61、ダロキュア1116、1173（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、ルシリンLR8728、TPO（BASF社製）、ユベクリルP36（U
10 CB社製）等を挙げる事ができる。

また、光カチオン重合開始剤としては、公知の光カチオン重合開始剤を用いることができ、たとえば、ジアゾニウム塩であるアデカウルトラセットPP-33（旭電化工業（株）製）、スルホニウム塩であるオプトマーSP-150、170（旭電化工業（株）製）、メタロセン化合物であるイルガキュア261（チ
15 バ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）等の市販品を用いることができる。

本発明では、このような光重合開始剤を上述した（A）、（B）、（C）成分に加えて用いることができるが、本発明の光硬化性組成物を用いて医療用具を製造する場合には、生体に及ぼす影響などの観点から、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）以外の光重合開始剤を用いないことが好ましい。

20 その他の成分

本発明の光硬化性組成物は、その効果を損なわないかぎり、必要に応じて上記以外の成分を含有することができる。その他の成分としては、たとえば、従来公知のネガ型フォトリソグレイ組成物の添加剤として使用可能なものが挙げられる。

なお、本発明の光硬化性組成物を用いて医療用具を製造する場合には、生体に及ぼす影響などの観点から、光硬化性組成物中に低分子量のその他の成分を含有しないことが好ましい。

＜光硬化性組成物＞

- 5 本発明の光硬化性組成物は、上記各成分からなる組成物であって、光照射により、その成分が架橋あるいは重縮合して、硬化する性質を有する。このような本発明の光硬化性組成物は、通常、溶剤を含有し塗布に適した粘度に調整した光硬化性組成物として用い、塗膜を形成し、溶剤を除去した後、光照射により硬化させることができる。
- 10 本発明の光硬化性組成物は、上記各成分を周知の方法で混合して得ることができるが、たとえば、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を最も溶解度の高い溶剤に高濃度に溶解させたA溶液と、その他の成分を樹脂成分を溶解し得る溶剤に溶解したB溶液とを調製し、B溶液にA溶液を徐々に加えることで調製することができる。
- 15 本発明の光硬化性組成物は、その成分として、光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有するため、光照射によって（A）が酸素を励起し、励起酸素が、分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）のヘテロ環における重縮合を促進するため、その他の光重合開始剤を用いない場合であっても、可視光あるいは紫外光を含む広範な波長領域で優れた感度特性を示し、特にシロキサン結合を有する化合物を含有する場合には、架橋反応の媒体となる励起酸素の移動度を高め、より優れた感度特性を示す。
- 20

また、本発明の光硬化性組成物は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有することにより、形成されたパターンの耐久性を向上し、絶縁性、耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。また、本発明の光硬化性

組成物から形成された硬化物は、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる。

このような本発明の光硬化性組成物は、微細なパターンを形成しうるネガ型
フォトリソ組成物として好適に使用でき、半導体素子、液晶素子などの製
造や、各素子の実装分野で使用される感光性絶縁膜を、少ない熱履歴／光照射
5 履歴で製造することができる。

また、本発明の光硬化性組成物は、微細な形状の素材上にも塗膜を形成でき、
本発明の光硬化性組成物から形成された硬化物が、耐熱性、絶縁性、耐薬品性
に優れる特性により、各種素材への被膜形成用素材としても好適に用いること
ができる。被膜を形成する素材としては、ガラス、金属などの無機素材、プラ
10 スチックなどの有機素材のいずれでもよく、たとえば医薬品容器の被覆材など
の用途に用いることができる。

このような本発明の光硬化性組成物を、ネガ型フォトリソ用組成物とし
て用いる場合、たとえば、以下のようにしてパターン形成を行うことができる。

<パターンの形成方法>

15 所望の粘度、濃度に調整した本発明の光硬化性組成物を、基材に塗布し、乾
燥により溶剤を除去し、露光、現像を行うことにより、微細なパターン形状を
得ることができる。

塗布は、通常の塗膜形成方法を使用することができ、具体的には、例えばス
クリーン印刷法、ロール塗布法、回転塗布法、流延塗布法等を挙げることがで
20 きる。

塗布する基材は、膜が塗布可能であれば特に制限されない。例えば基材とし
て、ポリエステル、ポリカーボネート、芳香族アミド、ポリアミドイミド、ポ
リイミド、ガラス、シリコンなどのフィルム又は基材が挙げられる。これらの
うち、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、シリコン基材

が好ましい。

前記塗膜の乾燥温度は、後の各工程に影響がない程度に前記膜中の溶剤が除去できる温度で、具体的には、例えば60～130℃程度である。膜の厚さは、通常0.5～50μmである。

- 5 次に、所定の形状に可視光、紫外光などの放射線を照射し、現像して造形する工程に進む。前記膜に、所望の形状に放射線を照射して露光し、露光部分を架橋させて不溶化した後、現像液を使用して未露光部分を溶解、除去して造形する。この際用いられる放射線としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線、i線ステッパ等の紫外線または電子線、
- 10 レーザー光線等である。放射線の照射は、放射線が紫外線の場合は、通常マスクパターンを介して照射するが、電子線あるいはレーザー光線等の場合は、マスクを介せずに直接所望の形状に照射するのが好ましい。また、上記現像液としては、アルカリ現像液、有機溶剤現像液または水性現像液を用いることができる。
- 15 また、上述した本発明の光硬化性組成物は、分子内にヘテロ環を有する化合物（B）が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含有することも好ましく、また、非感光性樹脂（C）がポリイミド樹脂を含有することも好ましい。本発明の光硬化性組成物は、このような光硬化性ポリイミド樹脂組成物である場合においても、上述のように炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）以外の光
- 20 重合開始剤を用いない場合であっても可視光あるいは紫外光を含む広範な波長領域で優れた感度特性を示し、特にシロキサン結合を有する化合物を含有する場合には、架橋反応の媒体となる励起酸素の移動度を高め、より優れた感度特性を示す。

また、このような光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組

成物は、炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）を含有することにより、形成されたパターンの耐久性が向上し、絶縁性、耐熱性に優れた硬化膜を形成することができる。また、本発明の光硬化性ポリイミド樹脂組成物から形成された硬化物は、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる。

- 5 さらに、このような光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物は、微細な形状の素材上にも塗膜を形成でき、従来の熱焼成タイプまたは蒸着重合タイプのポリイミドに代わって、ポリイミド薄膜を高精度に容易に形成することができる。光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物から形成された硬化物は、耐熱性、絶縁性、耐薬品性に優れる特性により、各種素材への被膜形成用素材としても好適に用いることができ、被膜を形成する素材としては、ガラス、金属などの無機素材、プラスチックなどの有機素材のいずれでもよく、例えば医薬品容器の被覆材などの用途に好適に用いることができる。
- 10

- 本発明の光硬化性組成物から薄膜を形成するには、通常、光硬化性組成物を
- 15 基材に塗布し、乾燥した後に光照射することで、基材表面に硬化膜を容易にコートすることができ、成膜を低温、短時間で行うことができる。また、このような光硬化性組成物が、光硬化性のレジストであることにより、光照射を任意のマスクパターンを介して行うことで、所望形状にパターニングされた硬化を基材上に形成することができ、たとえば医療用具を製造する場合には、設定す
- 20 る形状によって生体適合性を容易に一段と改善することも可能となる。

このような本発明の光硬化性組成物から、硬化膜を形成する方法としては、光硬化性ポリイミド樹脂組成物を基材に塗布し、乾燥により溶剤を除去した後、光を照射して樹脂を硬化させる方法が挙げられ、照射する光を制御し、未露光部を洗浄することによってパターン化された硬化膜が得られる。

塗布する基材は、膜が塗布可能であれば特に制限されない。例えば基材として、ポリエステル、ポリカーボネート、芳香族アミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ガラス、シリコン、セラミクス、SUSなどのフィルムまたは基材が挙げられる。

- 5 塗布方法は基材がシート状の場合は、スクリーン印刷法、ロール塗布法、回転塗布法、流延塗布法などを挙げることができ、マンドレルのように棒状の場合はディップコート、スプレーコートなどの方法により行うことができる。

塗布後の乾燥は組成物中の溶剤がある程度除去され、塗膜が流動しない状態にできれば十分であり、通常は60～130℃程度である。

- 10 一回の塗布で形成される膜厚としては1～100 μm である。

パターンを有するフォトマスクのパターンや素材などには特に制限はない。また、硬化に必要な光の種類（波長、強度）や照射時間などは、光硬化性樹脂組成物の組成に応じて適宜決定できるが、例えば、200～800 nmの波長範囲の光を1秒間～10分間照射することができる。なお、400～800 nm

15 mの波長範囲の可視光のみでも良好に硬化させることができる。

また、光の照射量は、通常100～3000 mJ、好ましくは500～2000 mJである。

- 本発明の光硬化性組成物から硬化膜を形成する場合には、その光硬化メカニズムから、露光時に塗膜に対して酸素供給が行われる必要があり、フォトマスクを塗膜に密着させて露光する方式は好ましくない。
- 20

光照射された塗膜は、架橋反応の促進、残留溶剤除去のために100～150℃で焼成した後に必要あれば現像処理を行い、さらに乾燥を150～200℃の温度で行って塗膜中の溶剤、水を除去する。

これらの工程（塗布－乾燥－露光－焼成－現像－乾燥）を繰り返すことによ

って、 $1\mu\text{m}$ から $1,000\mu\text{m}$ まで、好ましくは $10\sim100\mu\text{m}$ までのポリイミド薄膜などの硬化薄膜が精度よく形成でき、さらにマスクパターンを用いて露光を行うことによって、ポリイミド薄膜などの硬化膜表面を所望の形状に加工することも可能である。

- 5 光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物を用いて、医療用具を製造する場合、医療用具表面に形成された薄膜の生体と接する表面の形状は、細胞増殖性などの特性に大きく影響することが知られている。たとえば本発明により、特開2001-149061号公報に提案されている形状を達成することも、マスク露光—現像処理によって容易に可能である。
- 10 また、特開昭60-247515号公報、米国特許第4,575,330号明細書（特開昭62-35966号公報）、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報などによって提案されている光学的立体造形法を、光硬化性ポリイミド樹脂組成物などの本発明の光硬化性組成物に適応することも可能であり、複雑形状のポリイミド構造体を容易に具現化することができる。
- 15 この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、容器内に収容された光硬化性ポリイミド樹脂組成物の液面に、紫外線レーザーなどの光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させながらあるいは変化させずに上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができるという利点がある。
- 20

本発明によれば、ネガ型フォトリソグラフィ組成物として好適に使用でき、高い感度特性で微細なパターンを形成でき、耐熱性、耐薬品性、絶縁性に優れた硬化膜を製造できる光硬化性組成物を提供することができる。本発明の光硬化性組成物を用いると、半導体素子、液晶素子などの製造や、各素子の実装分野で

5 使用される感光性絶縁膜を、少ない熱履歴／光照射履歴で製造することができる。

また、本発明によれば、特定の光硬化性ポリイミド樹脂組成物である本発明の光硬化性組成物により、所望の微細な形状、膜厚のポリイミド樹脂被膜を好適に形成することができ、形成されたポリイミド被膜は、力学物性、耐熱性、生

10 体適合性に優れるため、医療用具への適応が可能となり、優れた医療用具の製造方法、および医療用具を提供することができる。

すなわち、従来医療用具に用いられるポリイミドは、蒸着重合法、ポリイミド前駆体の高温焼成によって形成する方法が主流であり、ポリイミド樹脂の形状、膜厚の制御はほぼ手作業に近く、工業的な量産性に著しく劣るものであったのに対して、本発明では、光硬化方式によりこれら加工上、量産上の問題を一

15 気に解消し、医療用イメージファイバ、医療用カテーテル、医療用チューブ、バッグなどの医療用具の性能を飛躍的に高めることができる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれ

20 らの実施例に限定されるものではない。

調製例 1

粗製フラーレン(本庄ケミカル社製；フラーレン C_{60} を約85%含有)7gをトルエン100mlに懸濁・溶解し、この溶液に閃光放電ランプ(USHIO社製)を電流密度2kA/cm²、パルス幅0.3msの条件で10パルス照射して、炭

素クラスター類 (A) を得た。

炭素クラスター類 (A) を TOF-MS にて質量分析したところ、 C_{60} の 1 分子当たり、平均で酸素原子が 1 ～ 5 個付加しており、J.Am.Chem.Soc, 114,1103(1992)にあるように、エポキシ化が進行したフラーレンの混合物であることが推察された。

調製例 2

粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製;フラーレン C_{60} を約 60%含有) 10 g、Solspense20000(Avicia 社製) 0.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40 g、0.5 mm ϕ のチタニアビーズを 50 g をビーズミル分散機にて分散混合した。

チタニアビーズを金網で除去し、フラーレン分散液 (固形分濃度 = 16%) である炭素クラスター類 (B) を 45 g 得た。分散液は沈降が全く見られず、5℃で1ヶ月放置しても安定であった。

調製例 3

後述する調製例 6 で合成した化合物 (ロ) 5 g と粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製;フラーレン C_{60} を約 60%含有) 0.1 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 g を遮光した容器に入れ、超音波照射下、80℃で5時間反応混合させた。

反応混合前は、粗製フラーレンのほとんどが沈降していたが、反応混合後は沈降が全く見られず、5℃で1ヶ月放置しても安定であった。

この溶液 (固形分濃度 33%) を炭素クラスター類 (C) とする。

調製例 4

フランカルボン酸 1 g と粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製;フラーレン C_{60} を約 60%含有) 100 g をトルエン溶剤中で3時間還流加熱した後、

トルエン及び未反応フランカルボン酸を留去ー乾燥し、生成物を100 g回収した。

回収物の元素分析から、フラン由来と思われる酸素を検出した。得られた生成物を炭素クラスター類 (D) とする。

5 調製例 5

エポライト1031S(油化シェルエポキシ社製)10 gを N,N-ジメチルアセトアミド100 gに溶解し、2-塩化フロイル8 gを加えた。この溶液にピリジン10 gを滴下し、3時間攪拌した。希塩酸150 gを滴下して析出物を回収し、酢酸エチルに溶解して水洗し、化合物 (イ) を13 g得た。

10 調製例 6

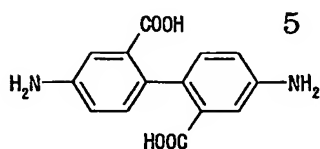
エポキシ化合物エポリド PB3600(ダイセル化学社製)10 gを N,N-ジメチルアセトアミド100 gに溶解し、2-塩化フロイル10 gを加えた。この溶液にピリジン9 gを滴下し、3時間攪拌した。希塩酸150 gを滴下して析出物を回収し、酢酸エチルに溶解して水洗し、フラン環が側鎖に導入された化合物 (ロ) を14 g得た。

調製例 7

4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン2.39 g、下記式 (7) で表される化合物1.55 g、ジアミノジフェニルメタン1.05 g、LP-7100(信越化学社製)0.1 gとγ-ブチロラクトン11.5 gを混合し、60℃で12時間密閉下で反応させた。次いでピリジン4.2 g、無水酢酸4.3 gを加え、110℃で4時間反応させた後、ポリマーをメタノールで析出させて4.7 g回収した。

次いで、ポリマー3 gを N,N-ジメチルアセトアミド50 gに溶解し、2-塩化フロイル0.5 gを加えた。この溶液にピリジン1 gを滴下し3時間攪拌し、

希塩酸 70 g を滴下して析出物を 2.7 g 回収した。得られた回収物には NMR、IR 分析からポリイミド構造とフラン環が確認された。この化合物を化合物 (ハ) とする。



... (7)

調製例 8

メタクリル酸メチル 30 g、メタクリロイルオキシベンジルアルコール 10
 10 g、メタクリル酸ベンジル 10 g、スチレン 50 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 g、アゾビスイソブチリロニトリル 1 g を混合し、80℃で3時間ラジカル重合反応させた後、大量のメタノールに開けてポリマーを回収した。回収したポリマー 5 g を N,N-ジメチルアセトアミド 10 g に溶解し、2-塩化フロイル 3.5 g を加えた。この溶液にピリジン 3 g を
 15 滴下し3時間攪拌し、希塩酸 30 g を滴下して析出物を 2.7 g 回収した。この化合物を化合物 (ニ) とする。

調製例 9

1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン
 20 12.0 g、上記式 1-(4) で表される化合物 2.87 g、ジアミノジフェニルメタン 5.08 g、フルフリルアミン 0.22 g と γ-ブチロラクトン 32.5 g を混合し、60℃で12時間密閉下で反応させた。次いで γ-ブチロラクトン 50.5 g、ピリジン 15.2 g、無水酢酸 15.3 g を加え、80℃で4時間反応させた後、ポリマーをメタノールで析出させて 19.7 g 回収した。

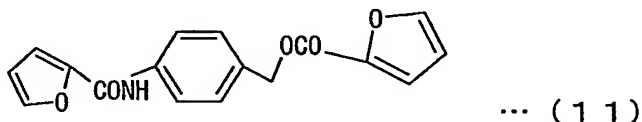
得られた回収物にはNMR、IR分析からポリイミド構造とフラン環が確認された。この化合物を化合物（ホ）とする。

実施例 1

5 (1) 感光性組成物の調製；

感光剤として予めトルエンに0.5%濃度に溶解させた溶解した粗製フラーレン（本庄ケミカル社製；フラーレンC₆₀を約85%含有）1gを、ヘテロ環含有化合物として、下記式（11）で表される化合物（1）10g、溶剤としてシクロヘキサノン50g、添加剤としてリカコートSN-20（新日本理化社製）

10 12gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を調製した。



(2) 塗膜の作成およびパターンニング；

シリコンウエハー上にスピンコーターを用いて上記感光性樹脂組成物を塗布
15 して、塗膜を90℃で10分間乾燥して溶媒を除去し、厚さ5μmの塗膜に形成した。

次いで、露光用マスク（口径5μmのパターン）を介して、高圧水銀灯により光照射した。照射量は100mJ/cm²（i線（波長365nmの紫外線）での測定値）とした。露光処理された薄膜に対して、組成物に用いた溶剤を現像
20 液としてdip現像処理を50秒間行った。次いで超純水による水洗処理を行った。走査型電子顕微鏡により薄膜を観察し、当該断面形状の底面の幅および高さを測定したところ、底面の幅が5μm±0.5μm、高さが5μm±1μm

と、寸法精度が高いレジストパターンが得られ、露光・現像の評価は「良好」であった。

(3) 薄膜の物性評価；

5 薄膜の誘電率、抵抗値、耐熱性、耐久性を、露光・現像処理を経た $5\ \mu\text{m}$ 膜厚の薄膜で行ったところ、誘電率は 3.1 、抵抗値は $10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、耐熱性は 300°C における重量減少が 3% であった。

10 耐久性は、銅スパッタ処理をしたシリコンウエハー上に薄膜を形成した後、薄膜上に銅スパッター銅電解メッキ処理を行い、薄膜を銅で挟み込んだサンプルを準備し、PCT(121°C 、 $100\%\text{RH}$ 、 2 atm 、 168 hr)前後でのピール強度を測定してその強度低下率で評価を行った。低下率は 5% であった。

なお、各物性値に対して実用上求められる性能値は、以下の通りであり、いずれもがこれら要求をクリアしており、実用特性は良好であった。

- ・ 誘電率； < 3.5 、
- ・ 抵抗値； $> 10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、
- 15 ・ 300°C における重量減少； $< 10\%$ 、
- ・ ピール強度低下率； $< 20\%$

実施例 2 ～ 10

実施例 1 において、用いた各成分および量を表 1 に示すように変更したこと
の他は、実施例 1 と同様にして、感光組成物の調製、塗膜の作成およびパター
20 ニング、薄膜の評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 1

	感光剤		ヘテロ環含有化合物		ヘテロ環含有化合物/感光剤モル比 *2)	溶剤	その他の成分	その他樹脂のヘテロ環含有化合物に対する割合(重量部)	全固形分濃度(%)
	種	量	種	含有割合 % *1)					
実施例1	粗製フラーレン(本庄ケミカル社製)の0.5%トルエン溶液	1g	化合物(I)	29	860	シクロヘキサノン 10g	SN-20 12g, F3-009-01(日本エニカ社製) 0.5g	290	15
実施例2	炭素クラスター類(A)	5mg	化合物(I)、 化合物(H)	21	1430	シクロヘキサノン 10g	イルガキュア7261(チバ・スベツアルティ・ケミカルズ(株)製) 100mg、 コンボテランE102(荒川化学工業社製) 1g(50%soln)	25	31
実施例3	炭素クラスター類(B)	2g	化合物(ロ)、 化合物(H)	0	17	プロレングリコールモノエーテルアセテート 20g	ペンゾフエノン 0.1g	0	16.6
実施例4	炭素クラスター類(A)	0.5g	化合物(ニ)	0	43	シクロヘキサノン 100g	X-22-8917(信越化学社製) 40g	400	37
実施例5	炭素クラスター類(C)	3g	化合物(H)	0	45	γ-ブチロラクトン 100g		0	23
実施例6	炭素クラスター類(D)	60mg	化合物(I)	32	10030	シクロヘキサノン 2000g	SN-20 70g、 X-22-8917(信越化学社製) 200g	208	17
実施例7	粗製フラーレン(フロンティアカーボン社製)、 炭素クラスター類(A)	1g、 50mg	化合物(H)	0	2.8	乳酸エチル 5g	イルガキュア7261(チバ・スベツアルティ・ケミカルズ(株)製) 100mg、 エポリトGT401(ダイセル化学社製)	50	45
実施例8	コランニユレン	10mg	化合物(ロ)	0	230	プロレングリコールモノエーテルアセテート 20g	γ-シクロデキストリン 100mg、 X-22-8917(信越化学社製) 9g	267	31
実施例9	粗製フラーレン(本庄ケミカル社製)の0.3%ベンズアルデヒド溶液	4g	化合物(ホ)	0	37	γ-ブチロラクトン 4g	X-22-8917(信越化学社製)の 18%シクロヘキサノン溶液8g	660	15
実施例10	粗製フラーレン(本庄ケミカル社製)の0.3%ベンズアルデヒド溶液	4g	化合物(ホ)	0	577	シクロヘキサノン 4g	X-22-8917(信越化学社製)の 18%シクロヘキサノン溶液4g、ヒ タフランF954K(日立化成製フ ラン樹脂) 0.72g	37.5	15

*1) 全固形分中の底分子ヘテロ環含有化合物の割合

*2) 感光剤のモル数は、感光剤が全てC60純品として算出した値。フラーレン量は合成に用いたフラーレン化合物量を元に算出。

表 2

	5 μ パターニング性	誘電率	抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	重量減少率 (%)	ピール強度 低下率 (%)
実施例1	良好	3.1	10^{12}	3	5
実施例2	良好	3.3	10^{12}	7	4
実施例3	良好	3	10^{12}	8	10
実施例4	良好	3.4	10^{11}	8	5
実施例5	良好	3	10^{12}	1	10
実施例6	良好	3.4	10^{10}	9	18
実施例7	良好	2.8	10^{13}	3	6
実施例8	良好	3.4	10^{10}	9	6
実施例9	良好	3.3	10^{10}	7	6
実施例10	良好	3.5	10^{10}	9	6

比較例 1

感光剤として予めトルエンに 0.5%濃度に溶解させた溶解した粗製フラーレン（フロンティアカーボン社製；フラーレン C_{60} を約60%含有）1gを、
 5 ヘテロ環含有化合物として化合物（ロ）10g、溶剤としてジクロロベンゼン50gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を調製した。

実施例1と同様に基板に膜厚5 μm に成膜し、露光・現像処理を行ったところ、
 塗膜が全て現像液に溶解し、100mJ/cm²の照射量では塗膜の光硬化が
 10 十分進んでいないことが分かった。

比較例 2

感光剤として予めジクロロベンゼンに0.7%濃度に溶解させた溶解した粗製フラーレン（本庄ケミカル社製；フラーレンC₆₀を約85%含有）1gを、ヘテロ環含有化合物として化合物（ロ）10g、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50gを攪拌混合し、感光性樹脂組成物を

5 調製した。

実施例1と同様に基板に塗布しようとしたが、フラーレンが析出し、均一な塗膜が得られなかった。

実施例11

3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル 8.47g (0.03
10 92mol) と 4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 8.78g (0.0392mol) をN-メチル-2-ピロリドン50ml中、60℃で攪拌し、ポリアミク酸の溶液を得た。

次いで、その反応混合液にピリジン 15.5g、無水酢酸 16gを加えてさらに110℃で5時間反応させた後、多量のメタノールに投入して可溶性
15 ポリイミド15gを回収した。

一方、テトラヒドロフラン50mlにフルフリルアルコール 5.00g (0.0510mol) を溶解し、0℃に保ちながら、三臭化リン 4.90g (0.0181mol) を滴下した。約2時間攪拌したのち水を加え、100mlのエーテルを用いて有機成分を2回抽出した。エーテル層を炭酸水素ナトリウムで洗
20 い、モレキュラシーブ30gを加えて一晩乾燥し、ろ過することによりフルフリルプロミドのエーテル溶液を得た。得られた溶液についてFT-IR、¹H-NMRおよび¹³C-NMRによる分析を行い、フルフリルプロミドであることを確認した。

次いで、上記の可溶性ポリイミド 15gにγ-ブチロラクトン150ml

を加えて溶解し、フルフリルブロミド 7.70 g を含むエーテル溶液および炭酸カリウム 6.50 g を添加し、80℃で約2時間攪拌した。

次に、メタノールを用いて再凝固沈殿処理を行い、沈殿物を真空乾燥することによって、フラン構造構造を有するポリアミック酸 16.5 g を得た。¹H
5 -NMRにより分析したところ、ポリアミック酸中のジアミン構造単位の70
モル%がフルフリル基により置換されていた。また、このポリイミドの分子量
は約35,000であった。高純度のフラーレンC60 [99.98重量%、T
erm社製] 0.75 g と上記のフルフリル基部分置換ポリイミド 10.0
g、X-22-8917(信越化学社製)を5 g、γ-ブチロラクトン/1,1,2,2-テ
10 トラクロロエタン(70/30、容量比)50 ml に溶解して均一な溶液とし
た。この溶液をポアサイズ0.1 μmのフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液
とした。

この光硬化性樹脂溶液に、画像伝送用に用いられる直径500 μm、長さ3
cmの石英系イメージファイバを浸漬し、1cm/min の速度で溶液から引き上げ
15 ディップコートした。

コートしたファイバは90℃オープンで10分乾燥した後、高圧水銀灯によ
り、可視光(波長365 nmの紫外線照射量として100 mJ/cm²)を照射
し、180℃の循環式オープンで1時間乾燥硬化させ、ポリイミドが30 μm、
膜厚バラツキ幅0.7 μmで被覆されたイメージファイバを作製した。

20 作製したポリイミド被覆ファイバ20本を生理食塩水1 ml で50時間煮沸
抽出し、その液の急性毒性(経口、マウス、LD₅₀)は抽出前の生理食塩水と
変わらず、毒性は認められなかった。

また、イメージファイバは300℃に1時間加熱保持しても重量減少は3%
以下で十分な耐熱耐久性を有していた。

このように、樹脂溶液の塗布からポリイミド被覆が完了するまで2時間弱で行え、多数のサンプルを同時並行で作製することも可能であった。

実施例 1 2

実施例 1 1 において、イメージファイバの光硬化性樹脂溶液からの引き上げ速度を 5 cm/min に変更した以外は同様の操作でポリイミド被覆を行ったところ、ポリイミドが 10 μ m、膜厚バラツキ幅 0.2 μ m で被覆されたイメージファイバが作製できた。

実施例 1 3

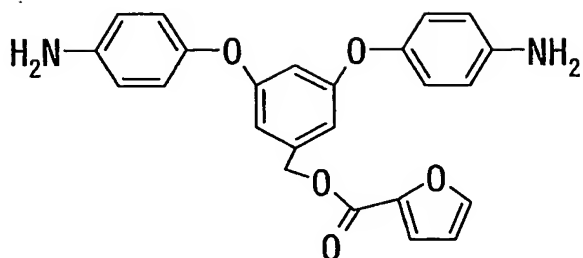
2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 3.2 g
(0.0078 モル) と下記式 (x) に示すジアミン (x) 3.24 g (0.0078 モル)、4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-3,5,9,11-テトラオン 3.56 g (0.016 モル) を N-メチル-2-ピロリドン 25 ml 中、60℃で攪拌し、ポリアミック酸の溶液を得た。

次いでその反応混合液にピリジン 6.3 g、無水酢酸 6.5 g を加えてさらに 110℃で5時間反応させた後、多量のメタノールに投入して可溶性ポリイミド 8 g を回収した。

¹H-NMR により分析したところ、ジアミン (x) に由来するフラン環が確認され、側鎖にフラン環を有するポリイミドであることが分かった。

また、このポリイミドの分子量は約 30,000 であった。

粗製フラーレン [フロンティアカーボン (株) 製 0.75 g と上記のフルフルリル基部分置換ポリイミド 10.0 g、X-22-8917 (信越化学社製) を 5 g、 γ -ブチロラクトン / 1,1,2,2-テトラクロロエタン (70 / 30、容量比) 20 ml に溶解して均一な溶液とした。この溶液をポアサイズ 0.1 μ m のフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液とした。



式 (x)

この光硬化性樹脂溶液を用い、照射用光源としてアルゴンイオンレーザー（波
長 351 nm、364 nm）を具えた光造形装置「ソリッドクリエーター」JS
5 C-2000」（ソニー株式会社製）により、液面におけるレーザー光強度が 4
0 mW、走査速度が 100 cm/秒、形成する硬化樹脂層の厚みが 0.2 mm
の条件で、直径 1 mm の円（線幅 = 50 μm）を連続的に造形することにより、
直径 1 mm 厚さ 50 μm、長さ 3 cm のポリイミドチューブを得た。

このポリイミドパイプをクリーンオープンにて 150℃ 1 時間焼成処理を行
10 った。

実施例 11 と同様にチューブ 20 本を生理食塩水 1 ml で 50 時間煮沸抽出
し、その液の急性毒性（経口、マウス、LD₅₀）を調べたところ、毒性は認め
られなかった。

実施例 14

15 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 6.4 g
(0.0156 モル) と 4,10-ジオキサトリシクロ [6.3.1.0^{2,7}] ドデカン-
3,5,9,11-テトラオン 3.56 g (0.016 モル) を N-メチル-2-ピロ
リドン 25 ml 中、60℃ で攪拌し、ポリアミック酸の溶液を得た。

次いで、その反応混合液にピリジン 6.3 g、無水酢酸 6.5 g を加え
20 てさらに 110℃ で 5 時間反応させた後、多量のメタノールに投入して可溶性

ポリイミド 8 g を回収した。

粗製フラーレン [フロンティアカーボン (株) 製] 0.75 g と上記の可溶性ポリイミド 10.0 g、p-アミノベンジルアルコールと 2-塩化フロイルから合成した、実施例 1 で用いた式 (11) で表される化合物 (1) 2 g を、
5 γ-ブチロラクトン / 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (70 / 30、容量比) 20 ml に溶解して均一な溶液とした。

この溶液をポアサイズ 0.1 μm のフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液とした。

この樹脂溶液をシリコンウエハー上にスピナーを用いて塗布して、塗
10 膜を 90℃ で 10 分間乾燥して溶媒を除去し、厚さ 5 μm の塗膜に形成した。

次いで、露光用マスク (口径 5 μm のパターン) を介して、高圧水銀灯により光照射した。照射量は 100 mJ / cm² (i 線 (波長 365 nm の紫外線) での測定値) とした。露光処理された薄膜に対して、組成物に用いた溶剤を現像液としてディップ現像処理を 50 秒間行った。次いで、超純水による水洗処理
15 を行った。

走査型電子顕微鏡により薄膜を観察し、当該断面形状の底面の幅および高さを測定したところ、底面の幅が 5 μm ± 0.5 μm、高さが 5 μm ± 1 μm と、寸法精度が高いポリイミド硬化物パターンが得られた。

実施例 15

20 粗製フラーレン [フロンティアカーボン (株) 製] 0.75 g と調整例 9 で合成された可溶性ポリイミド (化合物 (ホ)) 10.0 g、日立化成製フラン樹脂 (ヒタフラン VF-954K) 2 g を、γ-ブチロラクトン / ベンズアルデヒド (50 / 50、容量比) 20 ml に溶解して均一な溶液とした。

この溶液をポアサイズ 0.1 μm のフィルターでろ過し、光硬化性樹脂溶液と

した。

この樹脂溶液をシリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布して、塗膜を90℃で10分間乾燥して溶媒を除去し、厚さ1.5 μm の塗膜に形成した。

- 5 次いで、露光用マスク（口径5 μm のパターン）を介して、高圧水銀灯により光照射した。照射量は100 mJ/cm^2 （i線（波長365 nm の紫外線）での測定値）とした。露光処理された薄膜に対して、組成物に用いた溶剤を現像液としてディップ現像処理を10秒間行った。次いで、超純水による水洗処理を行った。
- 10 走査型電子顕微鏡により薄膜を観察し、当該断面形状の底面の幅および高さを測定したところ、底面の幅が5 $\mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$ 、高さが5 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ と、寸法精度が高いポリイミド硬化物パターンが得られた。パターン形成された1 cm 四方の基板10枚を生理食塩水1 ml で50時間煮沸抽出し、その液の急性毒性（経口、マウス、LD50）を調べたが、特性値の値は抽出前の生理食塩
- 15 水と変わらず、毒性は認められなかった。

比較例3

- 特開2001-293082号公報の実施例11に従い、N-シリル化ジアミン1.73 g を12.5 ml のN,N-ジメチルアセアミド（DMAc）に溶解し、5℃で無水ピロメリット酸（PMDA）1.09 g を加え、窒素気
- 20 流下20℃で1時間、50℃で12時間攪拌し、ポリアミド酸を合成した。この重合溶液にアルキルアンモニウムイオンをインターカレーションしたモンモリロナイト0.14 g を加え十分に分散し、ポリアミド酸溶液を作成した。

このポリアミド酸溶液に直径500 μm 、長さ3 cm の石英系イメージファイバを浸漬し、1 cm/min の速度で溶液から引き上げ、ディップコートした。

引き上げたファイバは室温で1日、60℃で12時間、100℃で12時間、150℃で6時間、200℃で6時間減圧乾燥し、次いで窒素気流下300℃で2時間加熱して、ポリイミド被覆したイメージファイバを得た。

ポリイミド層の膜厚は、5 μm の膜厚で、所望の30 μm にするには6回同
5 操作を繰り返す必要があった。

比較例 4

特開2002-95735号公報 実施例11に従い、直径500 μm 、長さ3 cmの石英系イメージファイバの表面に、無水ピロメリット酸と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとを真空蒸着させて0.1 μm の蒸着被膜を形成
10 した。

一方、ブロック化イソシアナート（商品名：エラストロンH-8）とポリエチレングリコール（分子量10万）とを1:10の重量割合で混合して10%水溶液を調製した。この10%水溶液を上記ファイバの、蒸着被膜に塗布し、その後に、50℃の熱風循環乾燥機で2時間乾燥し、次いで、120℃で20
15 分間熱処理した。

この方法で被覆されたポリイミド系樹脂の平均膜厚はわずか0.4 μm であった。

上記実施例11～15および比較例3、4より、本発明においては、ポリイミドの膜厚を塗布条件などで自在に設定可能であることがわかる。また、本発
20 明では、蒸着法、ポリアミド酸法など従来知られていた方法よりも、工程数も少なく、遥かに効率的に膜形成できることがわかる。

さらに、本発明の方法によって形成されたポリイミド膜は、光硬化性材料であるにもかかわらず、毒性が検知されないため、生体への悪影響の懸念を払拭する画期的な方式、材料であることがわかる。

請求の範囲

1. (A) 光増感作用を有する、炭素クラスターおよび／またはその誘導体、
(B) 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物、
5 および、必要に応じて
(C) 非感光性樹脂
を含有することを特徴とする光硬化性組成物。
2. 分子内にシロキサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求
10 項 1 に記載の光硬化性組成物。
3. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A)、分子内にヘテロ環を
有する化合物 (B) および非感光性樹脂 (C) の少なくとも 1 つが、分子内に
シロキサン結合を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の
15 光硬化性組成物。
4. 分子内にシロキサン結合を有する化合物が、溶媒を除く光硬化性組成物中
に 1 ～ 30 重量%含まれることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の光硬化
性組成物。
20
5. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体 (A) が、フラーレン、カ
ーボンナノチューブ、カーボンナノホーンおよびそれらの誘導体よりなる群か
ら選ばれる 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記
載の光硬化性組成物。

6. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、フラーレンおよびフラーレン誘導体から選ばれる1種以上を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光硬化性組成物。

5

7. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、化学修飾されたフラーレンを含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光硬化性組成物。

10 8. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）が、ヘテロ環を有する炭素クラスターの誘導体を含有することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光硬化性組成物。

15 9. 前記炭素クラスターおよび／またはその誘導体（A）100重量部中において、フラーレンおよびフラーレン誘導体の合計が、50～100重量部であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の光硬化性組成物。

20 10. 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物（B）が、側鎖にヘテロ環を有するポリマーを含有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の光硬化性組成物。

11. 側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマーおよびポリイミド系ポリマーよりなる群から選ばれるポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られるポリマーであることを特徴とす

る請求項 10 に記載の光硬化性組成物。

12. 側鎖にヘテロ環を有するポリマーが、ポリイミド系ポリマーと、ヘテロ環を有する化合物とを反応させて得られ、少なくとも 1 つの末端にヘテロ環を
5 有するポリマーであることを特徴とする請求項 10 に記載の光硬化性組成物。

13. 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) が、分子量が 200 ~ 100,000 の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

10

14. 分子内に複数のヘテロ環を有する化合物 (B) が、ヘテロ環としてフラン環および／またはチオフェン環を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

15 15. 分子内にヘテロ環を有する化合物 (B) が、ヘテロ環含有ポリイミド樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

16. 非感光性樹脂 (C) が、ポリイミド樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。
20

17. 請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の光硬化性組成物からなることを特徴とするネガ型フォトリソレジスト組成物。

18. 請求項15または16に記載の光硬化性組成物を基材に塗布し、しかる後、光照射して、厚さ1～1000 μ mの被覆層を形成することを特徴とする医療用具の製造方法。

- 5 19. 請求項18に記載の医療用具の製造方法により得られることを特徴とする医療用具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038, A61L29/08, 31/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-90893 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims & EP 829765 A1 & US 5998089 A1	1-19
A	JP 11-109613 A (JSR Corp.), 23 April, 1999 (23.04.99), All references (Family: none)	1-19
A	JP 2000-221680 A (Sharp Corp.), 11 August, 2000 (11.08.00), All references (Family: none)	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2004 (17.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038,
A61L29/08, 31/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L101/00, C08K3/04, G03F7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-90893 A (理化学研究所) 1998. 04. 10, 特許請求の範囲 & EP 829765 A1 & US 5998089 A1	1-19
A	JP 11-109613 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 04. 23, 全文献 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2000-221680 A (シャープ株式会社) 2000. 08. 11, 全文献 (ファミリーなし)	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455